

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 53-000205

(43)Date of publication of application : 05.01.1978

(51)Int.Cl.

C10K 1/10

// B01D 53/14

B01D 53/14

B01D 53/34

B01D 53/34

(21)Application number : 51-075235

(71)Applicant : OSAKA GAS CO LTD

(22)Date of filing : 24.06.1976

(72)Inventor : NOGAMI MICHIO
UEKURI KAZUTAKA

(54) GAS PURIFICATION METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To purify town gas without discharging toxic components to the atmosphere, by removing the cyan compounds and sulfur, followed by decomposing the exhaust gas from the regenerating column containing untreated NH₃ or gas liquid containing NH₃ with catalyst for the low temperature decomposition of NH₃.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's
decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨日本国特許庁

⑪特許出願公開

公開特許公報

昭53—205

⑤Int. Cl. ⁷	識別記号	⑥日本分類	庁内整理番号	④公開 昭和53年(1978)1月5日
C 10 K 1/10 //		17 B 012	6946—46	
B 01 D 53/14	B A G	13(7) A 11	7305—4A	発明の数 1
	B A U	13(7) B 611	7404—4A	審査請求 未請求
B 01 D 53/34	1 0 1			
	1 1 1			(全 4 頁)

④ガスの精製方法

大阪瓦斯株式会社内

①特 願 昭51—75235

⑦発 明 者 植栗一剛

②出 願 昭51(1976)6月24日

大阪市東区平野町5丁目1番地

③発 明 者 野上理夫

大阪瓦斯株式会社内

大阪市東区平野町5丁目1番地

⑧出 願 人 大阪瓦斯株式会社

大阪市東区平野町5丁目1番地

明 細 書

求の範囲第1項記載のガスの精製方法

1. 発明の名称 ガスの精製方法

2. 特許請求の範囲

1. 不純物としてシアン化水素、硫化水素及びアンモニアを含有するガスを有機酸素還元体を含む水溶液によって洗滌して有害成分を吸収除去する工程に於て、該吸収液及びガス液等のアンモニア含有液を脱気塔においてストリップングするか、又はアンモニア含有液を蒸留塔において蒸留して分離したアンモニア含有ガスと、前記水溶液によって洗滌した洗滌液の再生工程における排ガスを、アンモニア分解触媒を充填したアンモニア分解塔に通し、該アンモニア分解触媒上で500℃以下においてアンモニアの酸化分解反応を行なわせるガスの精製方法。

2. アンモニア分解塔通過後の分解ガスを、アンモニア含有液からアンモニアを分離する脱気塔又は蒸留塔の熱源として利用する特許請

3. 発明の詳細な説明

本発明は不純物としてシアン化水素、硫化水素及びアンモニア等を含有するガスの精製方法に関するものである。特にシアン化水素、硫化水素及びアンモニア等の有害成分をほとんど系外に排出することなく回収除去するクローズドシステムに関するものである。

H C N、H₂S 及び N H₃ 等の不純物を含有するガス、たとえば石炭乾留ガス中の有害不純物を除去する方法としては、有機酸素還元体を含む水溶液又はアルカリ溶液によって洗滌して、有害成分を除去することが望ましい。すなわち H C N 及び H₂S 含有ガスは有機酸素還元体を含むアルカリ性水溶液を洗滌液として洗滌除去され、洗滌液は再生工程で酸化処理を受ける(特公昭47—47561号)。

~~特公昭47—47561号~~ このとき生じた循環/々
吸収液は一部抜き出して濃縮工程を経て燃焼せ

特開昭53-205(2)

しめ、その後接触酸化せしめると最終的に硫酸又は硫酸塩として回収することができる

(特開昭48-93601号)。このような処理方法はきわめて有用であるが、ただ有機酸素過塩素体を含む洗滌液の再生工程において、 NH_3 含有ガスを大気中に放散するという懸念が存している。更に石炭ガスの精製工程においては必ず NH_3 がガス液中等に濃縮除去される。この NH_3 源の回収又は有用物質への転化には種々の方法が知られているが、常に経済的な制約を受け、必ずしもメリットの生じない場合が多い。

本発明はガス精製に用いた吸収液の再生工程で生ずる NH_3 を有効に処理するとともに、処理を必要とする NH_3 分をすべて総合的に処理をはかり、不必要な NH_3 はすべて完全無害化するので、系外に有害物質を排出しない。しかも各工程で生じた排ガス、排液の物質収支ならびに熱収支上合理的な利用をはかったもので、系全体としてクローズドシステムとして有効にガスの精製を達成することができるものである。

で NH_3 を含んだ再生塔排ガス(10)は、 NH_3 分解塔(11)、(12)へ送られる。

一方冷縮器で分離されたガス液(9)も後述の処理工程を経て、含 NH_3 ガスがライン(8)を経て前述の再生塔排ガス(10)と合せられる。更に原ガス中に脱シアン、脱硫工程において反応の進行上必要とする NH_3 よりも余剰の NH_3 が存在するときには、 NH_3 回収塔(13)において余剰 NH_3 が水洗回収され、この NH_3 分もガス液(9)と合して含 NH_3 ガスとして同様の処理を受けることとなる。更にガス液が回収されるタールデカンター(14)や、洗滌汚液槽(15)、(16)から NH_3 を主成分とする臭気の散逸を防ぐため、それぞれの容器にガス吸引ライン(17)、(18)および(19)を接続し、これらガス吸引ラインによって吸引するガスは NH_3 の処理ライン(10)又は(11)と接続するのが望ましい。かくして NH_3 を含んだすべてのガスは合せられて、 NH_3 分解塔(11)、(12)へ送られることとなる。

NH_3 分解塔においては、先ず500℃以下の温度で NH_3 分解触媒中を通過せしめ NH_3 を N_2 と

つぎに本発明の実施の態様を石炭ガスの精製工程を例として、例示する図面に基いて説明する。

コークスが(1)で発生したガスは、冷縮器(2)で冷却し、ガス液(9)を分離し、脱シアン塔(3)および脱硫塔(4)でそれぞれ有機酸素過塩素体を含む吸収液(10)ならびに(11)の散布を受け、ガス中の HCN 、 H_2S 及び NH_3 を吸収除去する。このとき水溶液は NH_3 の存在下アルカリ性溶液となり、有効に脱シアン、脱硫反応が進行する。 HCN 、 H_2S 及び NH_3 を吸収した吸収液は、それぞれ汚液槽(12)、(13)に入る。汚液はそれぞれの再生塔(14)、(15)に入り、空気(16)と接触し酸化再生を受けた後吸収塔(17)及び(18)に循環使用される。脱シアン、脱硫工程で HCN 、 H_2S は SCN 塩及び S 等として除去されるので、汚液の一部は抜き出され、抜き出された液は別途(19)で処理される。すなわち汚液は特開昭48-93601号法による処理工程を経て、最終製品の H_2SO_4 又は硫酸塩として回収される。なお必要に応じて汚液の抜き出し液を分別して S として回収することもできる。洗滌汚液の再生工程におい

H_2O に分解する。この際一部 NO_x が発生するが反応温度を500℃以下の低温度に保つようにすると NO_x の発生量は少ない。また NH_3 分解塔に、反応の初期には(12)より高温の燃焼排ガスを導入して NH_3 分解触媒温度を分解に必要な一定温度に保持することが望ましい。この時触媒と反応条件を適当に選択すると、 NH_3 分解ガス中の NO_x 量を少量ならしめる事ができるが、必要に応じ NH_3 分解触媒層(14)の出を NO_x 分解触媒層(15)に接続すれば、 NH_3 分解触媒層(14)において分解する際に発生した NO_x の分解がはかられる。 NO_x 分解に必要な還元ガスには、 NH_3 分解層(14)にて未分解の NH_3 が用いられることとなる。

なお、 NH_3 分解触媒と NO_x 分解触媒は、連続的に充填したり、また混合充填するなど、あるいは NO_x 分解触媒を省略するなど種々の態様で使用することもできる。なお NH_3 分解塔において NH_3 は酸化分解を受けるのであるが、このとき酸化に必要な酸素は洗滌液の再生工程で吹き込まれる空気(16)が利用される。そこで再生に要する空気(16)量を

ほぼ NH_3 分解塔10、19における NH_3 の酸化分解に見合うだけ導入すれば、系全体として極めて合理的な処理が達成できる。

NH_3 分解塔における NH_3 分解の操業成績を例示すれば、次の通りである。

図1はPt系触媒、図2～4はFe系触媒、図5はMn系触媒を用いた結果である。図1、2、3、5の NO_x 値は、 NH_3 分解後に NO_x 分解触媒を通さなかった場合の数値である。

図	NH_3 分解塔		NH_3 濃度 (g/Nm^3)		NH_3 分解率 (%)	NO_x 濃度 (ppm)
	温度で	SV (h^{-1})	分解塔入口	分解塔出口		
1.	200	3,870	4.43	0.001	99.9	40
2.	280	3,630	6.54	0.21	96.8	41
3.	300	2,760	6.00	0.07	98.8	85
4.	300	3,770	2.95	0.07	97.6	45
5.	300	7,000	4.58	0.05	98.8	43

NH_3 分解塔にて分解したガスは、 NO_x 触媒層19を経て又は経ず、ライン19に接続し、熱交換器19において NH_3 含有ガスの予熱に供された後、 NH_3 脱気

塔10はライン19を通り、再生塔排ガス10と合して NH_3 分解塔10へ送られる。なおその他に処理を要する含 NH_3 ガスをすべて合して NH_3 の分解処理に供するのは既に述べた通りである。

また脱シアン、脱硫工程を経た後になお過剰の NH_3 が残存するときは NH_3 回収塔10において水洗してもよいが、脱気塔10から得られる排出液の一部を冷却して、 NH_3 の洗滌用に用いることもできる。このとき NH_3 洗滌後はライン19によってガス液ライン19と合して処理することもできる。なお脱気塔10からの排出液は適宜抜き出して19、この液は別途活性汚泥等による処理に供するのが望ましい。

以上説明したように、本発明は一連のガス処理工程によって脱シアン、脱硫を完成してこれらを完全無害化するとともに、未処理の NH_3 含有再生塔排ガス又は NH_3 含有液等を、すべて NH_3 低温分解用触媒にて分解することにより、ガス中の有害成分を系外に放出する事なく、ほとんど完全な除去がはかれる。さらに触媒分解排ガスのもつエネ

特開第53-205(3)

塔10の脱気用ガス19として用いられる。すなわち NO_x 分解塔19出のガス19は、400℃近い温度を有し熱容量が大きいので、 NH_3 脱気用として好適であり、更に過剰の分解ガスは、ライン19を経て熱交換器19における NH_3 含有水の予熱に利用することもできる。あるいは脱気塔10に代えて NH_3 含有液の蒸留塔を設けて NH_3 を蒸留濃縮することもできる。このときも NH_3 分解塔を出た分解ガスの有する顕熱が NH_3 蒸留塔の熱源として利用できることは同様である。

ガス液19は、ライン19を通り、脱気塔10に導かれるが、この際PH調整のために20よりアルカリが添加されてPHを11以上に調整する。液をアルカリ性に保つのは、 NH_3 含有水における NH_3 と、 NH_4 の平衡を NH_3 の過剰存在系に移行せしめるためである。ついでアルカリ調整後の液は、 NH_3 脱気塔10に導かれ、下方から脱気用ガス19が送気され、これによって NH_3 の大部分がストリップングを受ける。脱気の際には、気液双方の温度が高いほど NH_3 の脱気率が大きい。この NH_3 含有排

ルギーを NH_3 脱気又は蒸留に適用する事により、熱を有効に利用し、操業コストの低減に役立たしめるもので、実用的価値は大である。

実施例

石炭ガスを原料とし、本発明に示す各工程に従って処理したときの各ガス又は液中の不純物の量を例示すれば次の通りで、系外にほとんど有害不純物を排出することがない。

冷縮器(2)出のガス	NH_3 109/ Nm^3 , H_2S 59/ Nm^3 HCN 159/ Nm^3
脱シアン塔(3)出のガス	NH_3 89/ Nm^3 , H_2S 259/ Nm^3 HCN 痕跡
脱硫塔(4)出のガス	NH_3 5.59/ Nm^3 , H_2S 0.059/ Nm^3 HCN 痕跡
NH_3 回収塔10出のガス	NH_3 0.19/ Nm^3 以下
洗滌液再生塔10出のガス	NH_3 5~79/ Nm^3 , H_2S 0.19/ Nm^3 HCN 痕跡
ガス液中の NH_3	4.000~4.500 ppm
NH_3 分解塔19出のガス	NH_3 0.29/ Nm^3 以下
脱気塔10の排水	NH_3 100ppm以下

特開昭53-205(4)

4. 図面の簡単な説明

図面は本発明の実施例として石炭ガスの精製工程を図示するフローシートである。

- | | |
|--------------------------------|----------------------------|
| 1 ... コークス炉 | 2 ... 冷 縮 器 |
| 3 ... 脱シアン塔 | 4 ... 脱 硫 塔 |
| 30 ... NH ₃ 回収塔 | 5, 7 ... 再 生 塔 |
| 9 ... 吸収液処理装置 | 11 ... 再生塔排気ガス |
| 14, 15 ... NH ₃ 分解塔 | 17 ... NH ₃ 脱気塔 |
| 18 ... NH ₃ 含有ガス | 19 ... ガス液受槽 |
| 22 ... 添加用アルカリ | |

大阪瓦斯株式会社
代表取締役 安 田 博

